МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ
MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE



УДК 621.893 https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-1-24-30

Влияние концентрации органической кислоты в составе смазки на трибологические характеристики пары трения[*]

В. Э. Бурлакова[1], Е. Г. Дроган[2]**
[1,2] Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Effect of organic acid concentration in lubricant on tribological characteristics of friction couple[***]

V. E. Burlakova[1], E. G. Drogan[2]**
[1,2] Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Введение. Статья посвящена исследованию возможности использования в качестве присадки к смазочной композиции одноосновных карбоновых кислот и изучению их влияния на эволюцию коэффициента трения пары латунь-сталь, а также изучению морфологии формирующихся при трении поверхности пленок.
Целью работы являлось изучение влияния концентрации карбоновых кислот в составе смазочной композиции на эволюцию коэффициента трения пары сплав медь-сталь.
Материалы и методы. Проведены трибологические исследования пары трения латунь-сталь в водных растворах одноосновных карбоновых кислот с концентрациями 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 моль/л. С помощью растровой электронной микроскопии изучена морфология поверхности сервовитной пленки, формирующейся на стальном диске после фрикционного взаимодействия пары трения латунь-сталь в водных растворах кислот с концентрацией 0,1 моль/л.
Результаты исследования. Изучены трибологические характеристики трибосопряжения латунь-сталь в водных растворах карбоновых кислот различной концентрации. Установлена оптимальная концентрация кислоты в составе смазки, при которой в результате трения пары латунь 59-сталь 40Х реализуется избирательный перенос и достигается режим безызносного трения. Обнаружено снижение коэффициента трения до 0,009 и 0,007 при трении в водных растворах валериановой и капроновой кислот соответственно. С помощью растровой электронной микроскопии выявлено формирование на стальной поверхности антифрикционной пленки. Установлено, что пленка, формирующаяся в водном растворе капроновой кислоты, имеет более плотную структуру, в сравнении с пленкой, формирующейся при трении в водных растворах масляной и капроновой кислот.
Обсуждение и заключения. В результате трибологических исследований пары трения латунь-сталь в водных

Introduction. The possibility of using monocarboxylic acids as a lubricant composition additive, and the effect of their concentration in lubricant on the evolution of the friction factor of a brass-steel couple, as well as the morphology of the film surface under friction is considered. The work objective is to study the effect of the concentration of carboxylic acids in the lubricant composition on the evolution of the friction factor of copper – steel alloy.
Materials and Methods. Tribological studies of a brass-steel friction couple in aqueous solutions of monocarboxylic acids with the concentrations of 0.025; 0.05; 0.1; 0.2; 0.5 mol/l are carried out. Using scanning electron microscopy, we have studied the morphology of the servovite film surface that is formed on a steel disk after frictional interaction of a brass-steel couple in aqueous solutions of acids with the concentration of 0.1 mol/l.
Research Results. Tribological characteristics of the brass-steel tribocoupling in aqueous solutions of carboxylic acids of various concentrations are studied. The optimum acid concentration in the lubricant composition is specified. Herewith, a selective transfer and a wearless friction regime are implemented under friction of the brass 59–steel 40X couple. A decrease in the friction ratio to 0.009 and 0.007 is found out under friction in aqueous solutions of valeric and caproic acids, respectively. The formation of an anti-friction film on the steel surface is identified through the scanning electron microscopy. It is established that the film formed in an aqueous solution of caproic acid has a denser structure in comparison with the film formed under friction in aqueous



[*] Работа выполнена в рамках инициативной НИР.
[**] E-mail: vburlakova@donstu.ru, ekaterina.drogan@gmail.com
[***] The research is done within the frame of the independent R&D.

растворах кислот выявлено, что оптимальной молярной концентрацией кислоты в составе смазки является концентрация 0,1 моль/л. При этой концентрации кислоты достигаются значения коэффициента трения, характерные для режима безызносности. Выявлено, что изменение концентрации кислоты приводит либо к увеличению значений коэффициента трению, либо к незначительному его снижению. При этом увеличение концентрации кислоты сопровождается коррозионными процессами на поверхности пары трения.

solutions of butyric and caproic acids.

Discussion and Conclusions. Thus, the tribological studies of a brass-steel friction couple in aqueous acid solutions show that the optimum molar acid concentration in the lubricant composition is 0.1 mol/l. At this acid concentration, the values of the friction factor characteristic of the wearless mode are attained.

Ключевые слова: коэффициент трения, износ, избирательный перенос, сервовитная пленка, карбоновая кислота, топография поверхности трения.

Keywords: friction factor, wear, selective transfer, servovite film, carboxylic acid, friction surface topography.

Образец для цитирования. Бурлакова, В. Э. Влияние концентрации органической кислоты в составе смазки на трибологические характеристики пары трения / В. Э. Бурлакова, Е. Г. Дроган // Вестник Донского гос. техн. ун-та. — 2019. — Т.19, №1. — С. 24-30. https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-1-24-30

For citation: V.E. Burlakova, E.G. Drogan. Effect of organic acid concentration in lubricant on tribological characteristics of friction couple. Vestnik of DSTU, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 24-30. https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-1-24-30

Введение. Современная быстроразвивающаяся машиностроительная отрасль промышленности выдвигает новые требования к смазочным материалам. Большинство традиционных методов контроля трения и износа основаны на использовании твердых и жидких смазок [1–4]. Основной функцией смазки в узлах трения является сохранение двух контактирующих поверхностей деталей машин от износа. Для выполнения необходимых функций базовые жидкости нуждаются в модификации функциональными добавками, которые изменяют противоизносные свойства базовых масел путем улучшения, в том числе, и их смазывающей способности. По этой причине присадки являются неотъемлемой частью при конструировании современных смазочных материалов. Проведенные в [2–7] исследования показывают, что для снижения трения и износа в качестве добавок к смазочным композициям используют как наночастицы металлов, так и различные органические компоненты. Одни из них способствуют формированию защитных антифрикционных пленок на поверхностях трибоконтакта благодаря присутствию в составе смазочных композиций порошков металлов с размерами частиц в микро- и нанодиапазоне [7–9], другие — в результате избирательного растворения трибосопряженных поверхностей (в случае пары трения сплав медь-сталь) при трении [10–17]. Важную роль при селективном переносе меди на стальную поверхность при фрикционном взаимодействии, как известно, играет смазочная среда. Учитывая, что при трении, например, сплава меди по стали в водно-глицериновой среде образуются различные полярные соединения, в том числе и карбоновые кислоты. Представлялось интересным изучение возможности использования их в качестве добавок к смазочной композиции для изучения возможности реализации избирательного переноса и безызносного трения.

Материалы и методы. Эволюцию коэффициента трения системы «латунь 59-водный раствор карбоновой кислоты-сталь 40Х» исследовали на торцевой машине трения типа АЕ-5. В качестве смазочной композиции использовали водные растворы одноосновных карбоновых кислот предельного ряда с общей формулой $R–COOH$ $(R = C_nH_{2n+1})$ с концентрациями 0,025–0,5 моль/л. Перед трибологическими исследованиями образцы из стали 40Х и латуни 59 зачищали шлифовальной бумагой, промывали дистиллированной водой, обезжиривали гексаном и высушивали на воздухе. Узел трения представлял собой стальной жестко закрепленный диск и три подвижных пальца из латуни, расположенных по окружности под углом 120° друг относительно друга. В рабочую часть машины трения, изготовленную в виде ванны из текстолита, помещалась в смазочную композицию пара трения из кольцевого стального образца и пальцев из латуни. К внешней стороне рабочей части машины трения крепился датчик силы марки PHYWE Cobra для непрерывного регистрирования изменения силы трения. Трибологические исследования проводились при следующих режимах: скорость скольжения подвижный образцов 0,45 м/с, осевая нагрузка — 1,7 МПа, время испытания — 10 часов. Температура рабочей среды — 37° С. Пройденный путь скольжения — 15 260 м.

Исследования особенностей морфологии сервовитной пленки осуществлялись с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Carl ZEISS в лаборатории «Электронной и оптической микроскопии» (ЭиОМ) и Ресурсном центре коллективного пользования (РЦКП) научно-

образовательного центра (НОЦ) «Материалы» (http://nano.donstu.ru). Исследования проводились в условиях высокого вакуума. Ускоряющее напряжение в режиме сканирования составляло 1–3 кВ.

Результаты исследования. Зависимость коэффициента трения от концентрации карбоновой кислоты при трении пары латунь-сталь для различных объемных концентраций кислоты представлены на рис. 1 и в таблице 1. Из анализа полученных данных следует, что зависимость на рис. 1 является немонотонной, с минимумом концентрации кислоты в растворе 0,1 моль/л.

Таблица 1

Зависимость коэффициента трения от концентрации кислоты в смазке

Смазочная композиция, раствор кислоты	Химическая формула кислоты: *R-COOH*, где *R*	Концентрация кислоты, моль/л				
		0,025	0,05	0,1	0,2	0,5
		Коэффициент трения, μ				
Муравьиная	*-H*	0,307	0,348	0,274	0,391	0,545
Уксусная	$-CH_3$	0,285	0,312	0,258	0,367	0,462
Пропионовая	$-CH_2CH_3$	0,195	0,129	0,087	0,239	0,335
Масляная	$-CH_2CH_2CH_3$	0,112	0,083	0,037	0,184	0,307
Валериановая	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	0,071	0,031	0,009	0,045	0,154
Капроновая	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	0,054	0,016	0,007	0,028	0,126

Изучение влияния концентрации кислоты на изменение величины коэффициента трения в растворе показывает, что повышение концентрации муравьиной и уксусной кислот в составе смазочной композиции с 0,025 моль/л до 0,05 моль/л приводит к увеличению кислотности среды и, как следствие, увеличению значений коэффициента трения с 0,3 до 0,35. В результате фрикционного взаимодействия на поверхности металлов в трибосистеме развивается трибокоррозионный процесс. Дальнейшее повышение концентрации кислоты до 0,1 моль/л обнаруживает уменьшение значения коэффициента трения и затем сопровождается его резким увеличением и сильным изнашиванием материалов пар трения в результате адгезионно-механического взаимодействия выступов микрорельефа поверхности (рис. 1, 2).

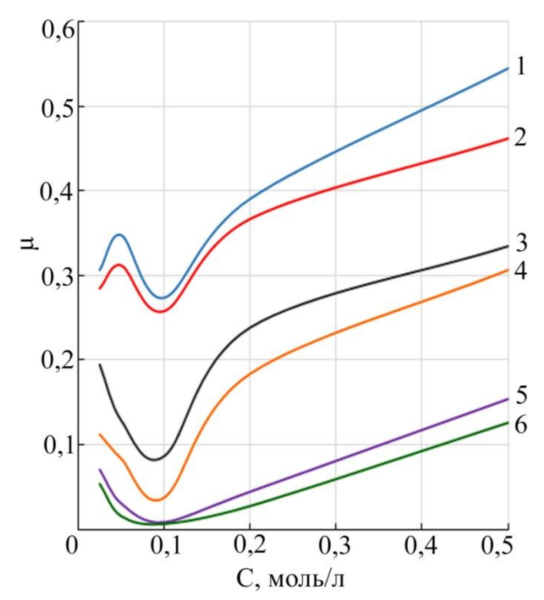


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения (μ) от концентрации кислоты (С) в составе смазочной композиции при трении пары латунь-сталь: 1 — муравьиная, 2 — уксусная, 3 — пропионовая, 4 — масляная, 5 — валериановая, 6 — капроновая

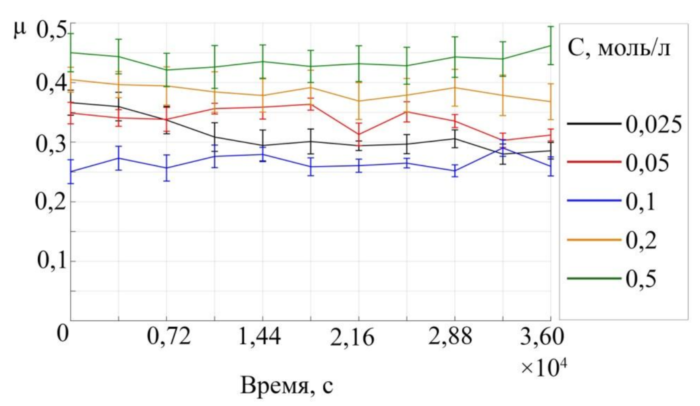


Рис. 2. Эволюция коэффициента трения (μ) от концентрации (С) в системе «латунь-водный раствор уксусной кислоты-сталь»

Аналогичная зависимость коэффициента трения от концентрации кислоты в составе смазки наблюдается и при трении пары латунь-сталь в водных растворах пропионовой и масляной кислот (рис. 3).

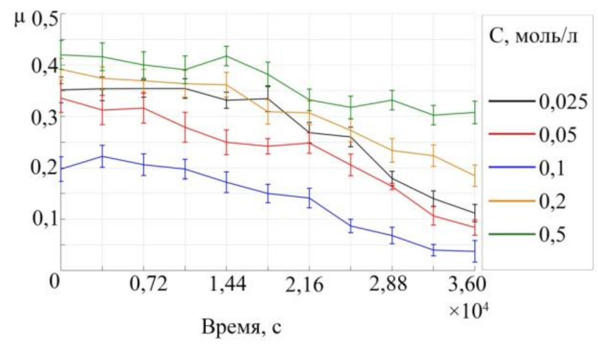


Рис. 3. Эволюция коэффициента трения (μ) от концентрации (С) в системе «латунь-водный раствор масляной кислоты-сталь»

При этом, значение коэффициента трения значительно снижается при концентрации кислоты 0,1 моль/л и не превышает 0,1. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты в составе смазки также, как и в случае муравьиной и уксусной кислотами, сопровождается его резким увеличением (рис. 1). В результате в объеме смазочной жидкости образуются продукты износа. Поверхность трения при этом подвергается коррозионно-механическому изнашиванию, а коэффициент трения имеет достаточно высокие значения от 0,15 до 0,35 (рис. 3).

Анализ изменения коэффициента трения пары латунь-сталь в водных растворах валериановой и капроновой кислот с концентрациями 0,025 и 0,05 моль/л выявляет достаточно низкие до 0,07 значения (рис. 1, 4).

Использование валериановой и капроновой кислот в смазочной композиции с концентрацией 0,1 моль/л позволяет достичь наименьших значений коэффициента трения до 0,007, оптимальных условий для самоорганизации на поверхности стали, образованию визуально обнаруживаемой сервовитной пленки [13, 18] и установлению в трибологической системе режима безызносного трения. При этом, снижение коэффициента трения в паре сплав медь-сталь связано с лучшим демпфированием трибопленкой напряжений, вызванных трением.

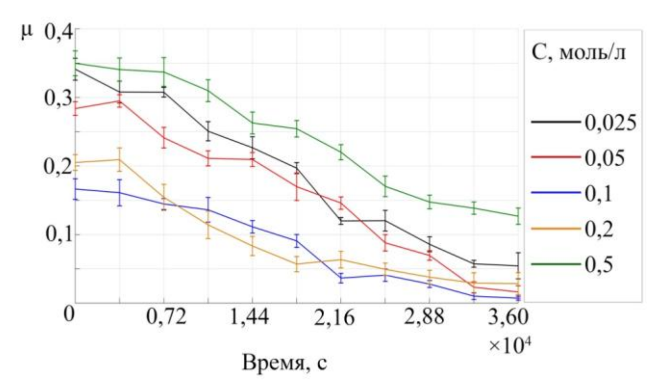


Рис. 4. Эволюция коэффициента трения (μ) от концентрации (С) в системе «латунь-водный раствор капроновой кислоты-сталь»

Трибоэлектрохимические реакции, происходящие в зоне фрикционного контакта в водных растворах валериановой и капроновой кислот, инициируют не только образование сервовитной пленки, способствуя снижению коэффициента трения, залечиванию микродефектов поверхности, но и приводят к интенсификации хемосорбционного взаимодействия, усиливая упорядочивающее действие подложки на ориентацию молекул при формировании адсорбционного слоя из молекул кислоты. Наличие активных полярных групп *–COOH* в молекуле карбоновой кислоты приводит к взаимодействию ее с металлическими поверхностями с образованием химически адсорбированных соединений типа бидентантного лиганда [12]. Алифатические монокарбоновые кислоты *R–COOH* формируют слои, в которых углеводородные радикалы молекул образуют плотноупакованную структуру. Присутствие на поверхности металла адсорбированных молекул карбоновых кислот не только снижает коэффициент трения, по сравнению с чистой поверхностью трения, как следует из полученных результатов, но и повышает его. При очень малых концентрациях кислоты в растворе до 0,05 моль/л степень заполнения адсорбционного слоя очень мала, молекулы не образуют сплошной пленки и свободно перемещаются по поверхности металла. Кроме молекул кислоты на поверхности металла могут адсорбироваться молекулы воды, однако они не обладают эффективным экранирующим действием, поэтому коэффициент трения практически не отличается от значений для чистых поверхностей. С ростом концентрации кислоты в растворе до 0,1 моль/л степень заполнения адсорбированного слоя поверхности трения увеличивается, молекулы кислоты при этом располагаются параллельно поверхности, снижая коэффициент трения, по сравнению со значениями для чистых поверхностей трения. Образующиеся граничные слои при малой концентрации кислоты уменьшают коэффициент трения. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты молекулы располагаются перпендикулярно поверхности, адсорбированный слой увеличивает шероховатость поверхности, и коэффициент трения возрастает. Замкнутость межмолекулярных связей внутри адсорбционного слоя приводит к низкой поверхностной энергии и практическому отсутствию вторичной адсорбции кислот или других компонентов [19–21].

Анализ полученных результатов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) указывает на значительные структурные изменения поверхности трения в водных растворах кислот при переходе от муравьиной к капроновой кислоте (рис. 4). Как видно из СЭМ-визуализации полученных результатов, при относительном движении двух поверхностей в водном растворе уксусной и масляной кислот, поверхность трибоконтакта имеет неоднородную структуру, имеющую большое количество пор и неровностей, образующихся в результате механохимической коррозии, а также наличие частиц продуктов износа на поверхности трения, в присутствии которых трущиеся металлы подвергаются абразивному износу. На поверхности трения при этом появляются трещины и царапины, что значительно понижает износостойкость материала. Микрофотографии поверхности образцов после трения в водных растворах уксусной и масляной кислот обнаруживают значительную шероховатость дорожки трения, что приводит к повышению коэффициента трения (рис 4а, б). Увеличение силы трения вызывает также повышение температуры в узле трения, и, как следствие, тепловое напряжение металла, что также является одной из причин образования трещин, как на поверхности материала, так и в его объеме.

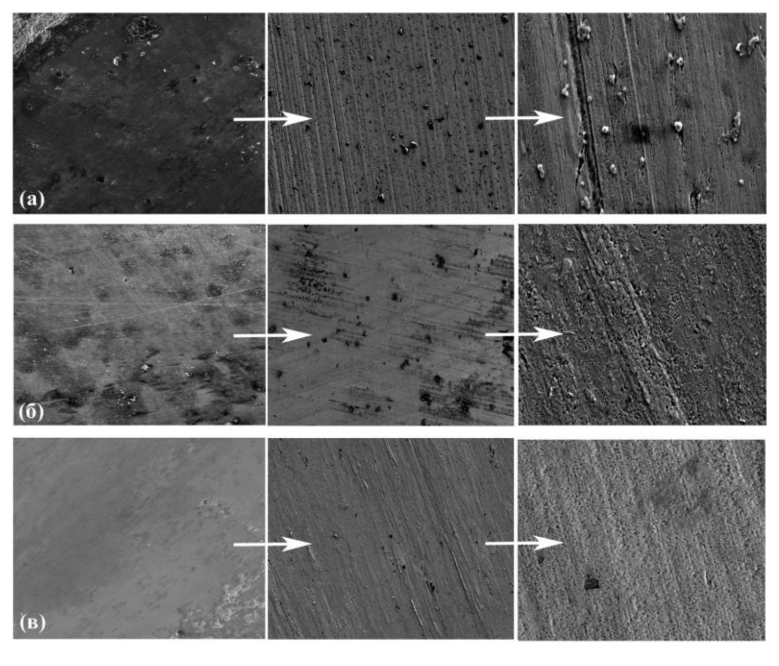


Рис. 5. Результаты СЭМ сервовитной пленки, полученной при трении в системе «латунь-водный раствор кислоты-сталь», а — уксусная, б — масляная, в — капроновая кислоты

При использовании в качестве смазочной композиции водного раствора капроновой кислоты при трении сплава меди по стали наблюдается образование медного неокисляющегося слоя на поверхности стального диска (рис. 4 в) [22]. Такой эффект объясняется каталитическим действием меди, превращающей мономеры смазочного материала в полимеры, обеспечивая сохранение меди в неокисленном состоянии [12]. Медная пленка, формирующаяся при трении в водном растворе капроновой кислоты, имеет плотную структуру с минимальным количеством пор, обеспечивая безызносное трение.

Заключение. В результате трибологических исследований пары трения латунь-сталь в водных растворах кислот обнаружена оптимальная концентрация кислоты в составе смазки. Выявлено, что изменение концентрации кислоты приводит к изменению ее адсорбции на поверхности трения, приводя к изменению морфологии трибосопряженных поверхностей.

Библиографический список

1. Calhoun, S. F. Antiwear and extreme pressure additives for greases, Tribology Transactions, 1960, vol. 3, pp. 208—214. DOI: 10.1080/05698196008972405

2. Ettefaghi, E., Ahmadi, H., Rashidi, A., Mohtasebi, S. S., Alaei, M. Experimental evaluation of engine oil properties containing copper oxide nanoparticles as a nanoadditive, International Journal of Industrial Chemistry, 2013, vol. 4, pp.1–6. DOI: 10.1186/2228-5547-4-28

3. Wu, Y., Tsuia, W., Liub, T. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. Wear, 2007, vol. 262, pp. 819–825. DOI: 10.1016/j.wear.2006.08.021

4. Su, F., Chen, G., Huang, P. Lubricating performances of graphene oxide and onion-like carbon as water-based lubricant additives for smooth and sand-blasted steel discs. Friction, 2018, pp. 1–11. DOI: 10.1007/s40544-018-0237-3

5. Кужаров, А. С. Нанотрибология водных растворов карбоновых кислот при трении бронзы по стали / А. С. Кужаров [и др.] // Инновации, экология и ресурсосберегающие технологии : материалы XI междунар. науч.-техн. форума. — Ростов-на-Дону, 2014. — С. 712–717.

6. Бурлакова, В. Э. Влияние природы органической компоненты на триботехнические свойства системы «бронза-водный раствор карбоновой кислоты-сталь» / В. Э. Бурлакова [и др.] // Вестник Донского гос. техн. ун-та. — 2015. — Т. 15,№. 4 (83). — С. 63–68. DOI: 10.12737/16067

7. Yu, H. et al. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008. vol. 18, no. 3, pp. 636–641. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60111-9

8. Hu, Z.S, Lai, R., Lou, F., Wang, L., Chen, Z., Chen, G., et al. Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive. Wear, 2002, vol. 252, pp. 370–374. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00862-6

9. Rastogi, R., Yadav, M., Bhattacharya, A. Application of molybdenum complexes of 1-aryl-2,5-dithiohydrazodicarbonamides as extreme pressure lubricant additives. Wear, 2002, vol. 252, no 9–10, pp. 686–692. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00878-X

10. Kragelsky IV, Alisin VV. Friction wear lubrication: tribology handbook. Elsevier; 2016, P. 263.

11. Бурлакова, В. Э. Трибоэлектрохимия эффекта безызносности. — Изд. центр ДГТУ, 2005. — 211 с.

12. Burlakova, V. E., Milov, A. A., Drogan, E. G. Nanotribology of Aqueous Solutions of Monobasic Carboxylic Acids in a Copper Alloy–Steel Tribological Assembly. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2018, vol. 12, no. 6, pp. 1108–1116. DOI: 10.1134/S1027451018050427

13. Бурлакова, В. Э. Влияние состава смазочной среды на структуру поверхностных слоев формирующейся при трении сервовитной пленки / В. Э. Бурлакова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2019. — № 4. DOI: 10.1134/S0207352819040061

14. Myshkin, N. K. Friction transfer film formation in boundary lubrication / N. K. Myshkin. Wear, 2000. vol. 245, Iss. 1-2, pp. 116–124. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00472-5

15. Bulgarevich, S. B. Boiko, M. V., Feizova, V. A., Akimova, E. E. Effect of pressure on chemical reactions in the zone of direct friction contact of systems with selective transfer. Journal of Friction and Wear, 2011, vol. 32, Iss. 3, pp. 145–149. DOI: 10.3103/S1068366611030020

16. Бурлакова, В. Э. Механические свойства сервовитных пленок, формирующихся при трении в водных растворах карбоновых кислот / В. Э. Бурлакова [и др.] // Вестник Донского гос. техн. ун-та. — 2018. — Т. 18, №. 3.— С. 280–288. DOI: 10.23947/1992-5980-2018-18-3-280-288

17. Бурлакова, В. Э. Влияние наноразмерных кластеров меди на триботехнические свойства пары трения сталь-сталь в водных растворах спиртов / В. Э. Бурлакова, Ю. П. Косогова, Е. Г. Дроган // Вестник Донского гос. техн. ун-та. — 2015. — Т. 15, № 2(81). — С. 41–47. DOI: 10.12737/11590

18. Бурлакова, В. Э. Трибологические возможности пары трения латунь-сталь в водных растворах органических кислот / В. Э. Бурлакова, Е. Г. Дроган, Д. Ю. Геращенко // Трибология-машиностроению : труды XII междунар. науч.-техн. конф., посвященной 80-летию ИМАШ РАН. — Ижевск, 2018. — С. 92–95.

19. Мухортов, И. В. Полимолекулярная адсорбция смазочных материалов и ее учет в теории жидкостного трения / И. В. Мухортов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Машиностроение. — 2011. — №. 31 (258). — С. 62–67.

20. Буяновский, И. А. Ориентационная упорядоченность граничных слоев и смазочная способность масел / И. А. Буяновскийи, З. В. Игнатьева, В. А. Левченко, В. Н. Матвеенко // Трение и износ. — 2008. — Т. 29, №. 4. — С. 375–381.

21. Новоселова, М. В. Трибологические свойства тонких пленок жирных кислот / М. В. Новоселова, М. П. Вильмс // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. — 2011. — №. 15. — С. 86–91.

22. Garkunov D. N. Scientific Discoveries in Tribotechnologies. No-wear effect under friction: Hydrogen wear of metals. – 2007.

Поступила в редакцию 12.12.2018
Сдана в редакцию 20.01.2019
Запланирована в номер 20.01.2019

Received 12.12.2018
Submitted 20.01.2019
Scheduled in the issue 20.01.2019

Об авторах:

Бурлакова Виктория Эдуардовна,
заведующий кафедрой «Химия» Донского государственного технического университета, (РФ, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор технических наук, профессор,
ORCID: http://orcid.org/0000-0003-3779-7079
vburlakova@donstu.ru

Дроган Екатерина Геннадьевна,
младший научный сотрудник лаборатории «Гибридный функциональные материалы на основе графена» Донского государственного технического университета, (РФ, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1),
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4002-2082
ekaterina.drogan@gmail.com

Authors:

Burlakova, Victoria E.,
Head of the Chemistry Department, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344000, RF), Dr.Sci. (Eng.), professor,
ORCID:http://orcid.org/0000-0003-3779-7079
vburlakova@donstu.ru

Drogan, Ekaterina G.,
junior research scholar, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344000, RF),
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4002-2082
ekaterina.drogan@gmail.com